

L6 ANSWER 19 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS
Full-text
AN 114:193378 HCA

TI Aromatic acid amine salt multilayer film with structural periodicity
IN Takeya, Yutaka; Matsuzawa, Hiroshi; Iwata, Kaoru

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----|-------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 02193954 | A2 | 19900731 | JP 1989-11861 | 19890123 |

OS MARPAT 114:193378

AB The multilayer film, with periodical structure in the thickness orientation, comprises C10-22 linear alkylamine salt of arom. conjugated acid R(CH:CH)1CH:C(CN)CO2H [l = 0,1,2; R = (substituted) arom. residue]. Me cyanate and p-dimethylaminocinnamoyl aldehyde were treated to give 5-(4-dimethylaminophenyl)-2-cyano-2,4-pentadienoic acid (I). The soln. of I and a soln. of C18H37COHNHCOC6H4C18H37CO(CH2)2O(CH2)4NMe3Br were repeatedly contacted to give the multilayer film useful for elec. materials, waveguides, optoelec. devices, etc.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-193954

⑫ Int.Cl.⁵

C 07 C 235/52
255/41
271/02
323/62
// C 09 B 23/00

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)7月31日

8519-4H
7327-4H
6761-4H
8217-4H
8217-4H

J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 薄膜規則性構造体

⑮ 特 願 平1-11861

⑯ 出 願 平1(1989)1月23日

⑰ 発明者 竹 谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑰ 発明者 松 沢 博 志 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑰ 発明者 岩 田 煙 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑰ 出 願 人 帝人株式会社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

⑰ 代 理 人 弁理士 前田 純博

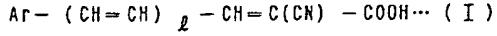
日月 系田 書

1. 発明の名称

薄膜規則性構造体

2. 特許請求の範囲

1. 膜の厚み方向に周期性を有し、下記一般式 (I) で表わされる含芳香族共役カルボン酸、



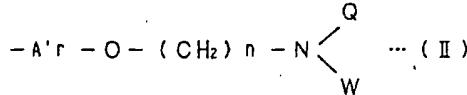
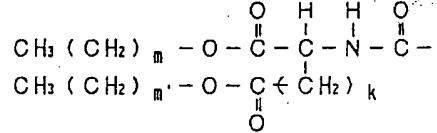
[式中、 ℓ は 0, 1 または 2 を示す。Ar- は置換または無置換芳香族基を表わす。]

と炭素数 10~22 の直鎖アルキル基を含むアミンとの塩から主としてなることを特徴とする累積膜。

2. 一般式 (I) で表わされる含芳香族共役カルボン酸のAr- が無置換の炭素数 5~14 の芳香族基または一価のアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、ア

シリオキシ基、カルバモイル基及びアミド基からなる群より選ばれる一種で置換された炭素数 5~14 の芳香族基からなることを特徴とする請求項 1 記載の累積膜。

3. 炭素数 10~22 の直鎖アルキル基を含むアミンが下記一般式 (II) で表わされるアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の累積膜。



[式中、m, m' は同一または異なる 10~22 の整数、n は 2~14 の整数、k は 2 または 3、- A' - は炭素数 6~14 の二価の芳香族炭化水素基、- Q 及び - W は同一または異なる水

素原子または炭素数1～5のアルキル基を表わす。

4. 下記一般式(I)で表わされる含芳香族共役カルボン酸、



[式中、 l は0、1または2を示す。Ar-は置換または無置換芳香族基を表わす。]

を含む水溶液の表面に、炭素数10～22の直鎖アルキル基を含むアミンを展開することにより得られる単分子膜を基板上に累積することを特徴とする含芳香族共役カルボン酸と直鎖アルキルアミンとの塩から主としてなる累積膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、規則性薄膜構造体、詳しくは、分子内に親水基と疎水基を有する構造の分子において、親水-疎水のバランスが保たれた分子膜を膜の厚み方向に規則的な周期性に累積された薄膜構造体

とその製造方法に関する。この構造体は、電気绝缘材料、耐摩耗用保護膜、電子材料での半導体素子、導波路、電気光学素子、非線形光学材料等の各種材料への応用が出来るものである。

[従来技術]

有機物質の超薄膜の形成法に関しては、過去に多くの提案が為されている。最も簡単な方法として、有機物質を適当な溶媒に溶解し、基板材の上に展開流延する方法があるが、一般には溶媒の蒸発速度、有機物質の会合性の影響の為に、数ミクロン以下の薄膜を製膜することは困難である。従って、有機薄膜形成法としては遠心力を用いたスピンドロート法、真空蒸着法、プラズマ反応膜、電解重合膜、水面展開法等が、上述の欠点を克服する手法として提唱されている。

しかしながら、いずれの方法も、得られる膜の構造の規則性を完全に制御することは、かなり難しいのが現状である。このような構造の不規則性の為に、有機材料の薄膜に期待される各種の機能を充分に発揮することが出来なくなり、各

種用途への応用展開の途が閉ざされていることが多い。近年、この欠点を克服するためにラングミュア-プロジェット法(LB法)が主として用いられるようになった。このLB法は、分子内に親水基と疎水基を有する構造の分子において、親水-疎水のバランスが保たれている時、該分子は水面で親水基を下に向けた単分子膜を形成することを利用して、一分子の厚みで規制された累積膜を作成する方法をいう。一般に広い面積では分子は、水面上で粗な状態で存在するが、面積を逐次低下させると、該分子の分子間力によって相互作用の結果、二次元的な固体膜になる。この状態で適当な基板に転移させることで単分子膜、または単分子膜を重ねて累積膜を形成させることができる。ところが、このような状態で累積転移が行なわれるためには、その条件を設定することが難しく、有機分子の化学構造、単分子膜展開条件、基板材の材質、表面状態等各種の因子が複雑に混じり合うために、所望するような規則的構造体を作成するためには多くの困難をともなうのが実情である。

また、LB膜法の特徴から判るように、単分子膜、累積膜を構成するには、疎水基同士の凝集が必須であるために、当該分子は、長鎖で、かつ直鎖状の炭化水素基を有していなければならず、低分子の親水性の分子では水層への溶解が生起し、上述の規則性構造体を形成することは出来ない。このために形成される累積膜の構造は、かなり限定されたものにならざるを得ず、産業実用上問題になることが多い。

[発明の目的]

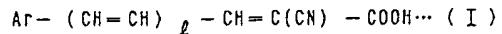
本発明は、膜の厚み方向に規則性が優れた新しい構成物質からなる規則性薄膜構造体を提供するのを目的とすると共に、水溶性低分子を規則性薄膜構造体の主要な構成成分として導入されることを特徴とする新規な規則性薄膜構造体、並びにその製造法に関する目的とする。

[発明の構成]

本発明者は、前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、炭素数10～22の直鎖アルキル基を含むアミンが、それ自身では凝集体を構成しえない下記一

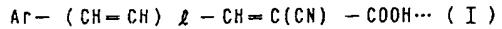
般式 (I) で表わされる含芳香族のカルボン酸誘導体とで、アンモニウム造塩体を形成させることで、下記一般式 (I) の水溶性カルボン酸が膜の厚み方向に規則的な周期性で存在する薄膜が形成されることを見いだした。

即ち、本発明は、膜の厚み方向に周期性を有し、下記一般式 (I) で表わされる含芳香族共役カルボン酸、



[式中、 ℓ は 0, 1 または 2 を示す。Ar- は置換または無置換芳香族基を表わす。]
と炭素数 10~22 の直鎖アルキル基を含むアミンとの塩から主としてなることを特徴とする累積膜である。

また、本発明は、下記一般式 (I) で表わされる含芳香族共役カルボン酸、



~14 の芳香族基が用いられる。

無置換の炭素数 5~14 の芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基及びアンチル基などがある。

置換された炭素数 5~14 の芳香族基へ置換している、一価のアルキル基としては、メチル基、ブロビル基、ブチル基、ベンチル基などがある。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブロビルオキシ基などがある。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、ブロビルチオ基などがある。

一般式 (I) で表わされるカルボン酸は、カルボキシル基を接続する同じ炭素にシアノ基を置換しているためにその酸性が高い。この為に、アミンと容易に安定な塩を形成することができる。かかるカルボン酸としては、3-(4-メトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-エトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ブロビオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、

[式中、 ℓ は 0, 1 または 2 を示す。Ar- は置換または無置換芳香族基を表わす。]

を含む水溶液の表面に、炭素数 10~22 の直鎖アルキル基を含むアミンを展開することにより得られる単分子膜を基板上に累積することを特徴とする含芳香族共役カルボン酸と直鎖アルキルアミンとの塩から主としてなる累積膜の製造法である。

炭素数 10~22 の直鎖アルキル基を含むアミンはアルキルハライド塩で使用することが好適である。一般式 (I) で表わされる含芳香族共役カルボン酸を含む水溶液は pH 5~13、温度 1~45°C がよい。得られた単分子膜は 2~50mN/m の圧力で累積することができる。

一般式 (I) で表わされる含芳香族共役カルボン酸の Ar- で表わされる部分は、無置換の炭素数 5~14 の芳香族基または一価のアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基及びアミド基からなる群より選ばれる一種で置換された炭素数 5

ノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ジブロビルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-メチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-エチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ブロビルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-アセトアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ブロビルアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-アセトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-メチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-エチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(4-メトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、5-(4-メトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(4-エトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、

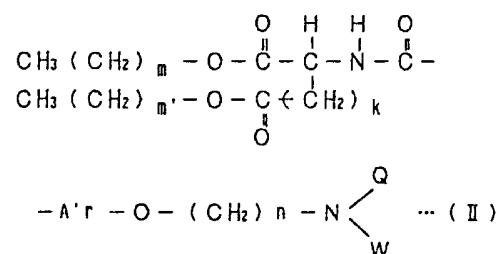
－プロピルオキシフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ブチルオキシフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ジメチルアミノフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ジエチルアミノフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ジプロピルアミノフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－メチルオキシベンゾイル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－メチルフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－エチルフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－エチルチオフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ブロピルチオフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ニトロフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－シアノフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－アセトアミ

ドフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－ブロピルアミドフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－メチルアミノベンゾイル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 5－(4－アセトキシフェニル)－2－シアノ－2,4－ベンタジエン酸, 7－(4－メトキシフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－エトキシフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブロピルオキシフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブチルオキシフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ジメチルアミノフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ジエチルアミノフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ジプロピルアミノフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－メチルオキシベンゾイル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－メチルフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－エチルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブロピルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ニトロフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－シアノフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－アセトアミ

ドフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－エチルフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－メチルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－エチルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブロピルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ニトロフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－シアノフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－アセトアミドフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブロピルアミドフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－メチルアミノベンゾイル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－アセトキシフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブロピルアミドフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－メチルアミノベンゾイル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－メチルフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－エチルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ブロピルチオフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－ニトロフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－シアノフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, 7－(4－アセトキシフェニル)－2－シアノ－2,4,6－ヘキサトリエン酸, などを挙げることができる。これらのシアノカルボン酸の共役連鎖は、相互にトランスであるほうが構造上安定であるが、必ずしもすべてトランスであることが本発明の必須条件である。

件であることはない。

炭素数10～22の直鎖アルキル基を含むアミンとしては下記一般式(Ⅱ)で表わされるアミンがある。



式中、 m 、 m' は同一または異なる10～22の整数、 n は2～14の整数、 k は2または3、 $- \text{A}'^r -$ は炭素数6～14の二価の芳香族炭化水素基、 $- \text{Q}$ 及び $- \text{W}$ は同一または異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表わす。

一般式(Ⅱ)において $- \text{A}'^r -$ として、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、ビナフ

チレン基、アンスレニル基などがある。

Q及びWとして、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、n-ベンチル基などがある。

一般式(II)に示すアミンは、基本的骨格を2塩基アミノ酸に準拠しており、グルタミン酸、アスパラギン酸の誘導体であればよい。特にカルボン酸基が直鎖状の長鎖の炭化水素エステル置換されていることが規則性薄膜構造体を形成させるのに必須であり、炭化水素の炭素数は、10以上22以下であることが望ましい。10以下であれば、炭化水素基同士の凝集力が弱すぎるために安定な単分子膜が形成されず、また炭素数が22以上であれば、疎水基効果が強すぎるために炭化水素基が折れ曲がるような現象が生起して、本発明の目的とする規則性構造体が形成されない。一方、一般式(II)のアミノ基は、芳香族アミドで修飾されておればよく、かかる芳香族基としては、上記のものが選ばれるが、実用上、また構造安定上、フェニレン基が最も望ましい。この芳香族基は、オキシメチ

レン基で接続されているが、メチレン基の繰り返しは、構造の安定性の観点から2~14であればよい。このメチレン基の一方の端は、1~4級のアミノ基になっていることが必須で、このアミノ基が、一般式(I)のカルボン酸と安定な塩を形成する。

構造式(II)で示されるアミンは、一般には二分子膜形成材料として公知である。該アミン単独だけでは、水面上で安定な単分子膜を形成しないことが知られている。凝集膜を形成させる為に、ポリスチレンスルホン酸のようなポリマーを水相に添加している例もある(例えはケミストリーレター1986巻、1783ページ)。ところが、低分子の酸がこのような安定化効果をもたらす報告は、殆んど見あたらず、本発明により低分子のカルボン酸も優れた一般式(II)のアミンの凝集に安定化効果を有することが見いだされたわけである。

一般式(II)に示すアミンとしてグルタミン酸オクタデシル誘導体、グルタミン酸ドデシル誘導体がある。

薄膜構造体の形成は、前記公知のラングミュアプロジェクト法(日本法)によって行うことができる。特に、通常では、累積構造体を形成させるのが困難な低分子のカルボン酸(I)を規則性薄膜構造体として形成させることが可能となる。かかる目的の為に、カルボン酸(I)をそのままでも、あるいは1~3価の金属水酸化塩、あるいは炭酸塩、重炭酸塩を含む、pH5~13の水溶液に加え、カルボン酸の金属塩を一旦形成させた後、その温度を1~45°Cとして、この水相に前記一般式(II)で示されるアミンを展開、静置することで、カルボン酸の長鎖アミン塩を形成させることができる。この時、前記アミンは炭素数1~10のアルキルハライドを形成していることが望ましく、このハライドはカルボン酸の金属塩と水溶性の無機の塩を形成して、所望とする長鎖アンモニウム塩が形成されることとなる。

このようにして、形成された長鎖アンモニウム塩は、適当な清浄な基材の上に一定圧力下、望ましくは2~50mN/mmの圧力で、常法により写し取

ることができる。一般にこの圧力以下では、安定な単分子膜が形成されず、またこの圧力以上では単分子膜に崩壊が生起し、所望とする累積膜が得られない。

上述の薄膜構造体は、膜の厚み方向の規則性が良好な為に、例えは電気絶縁材料、電子材料の半導体素子材料として用いることもできるし、表面の平滑性、規則性構造の特性のために、導波路、非線形光学素子、電気光学素子ら各種光学素子への応用が可能となる。

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明を詳述する。

合成例 1

5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノ-2,4-ベンタジエン酸(1)の合成

2.55g の水酸化ナトリウムの100 mL水溶液にシアノ酢酸メチル5.97g を加え、更に攪拌下に4-ジメチルアミノシンナモイルアルデヒド9.55g を加えて85°Cに加熱し、40時間攪拌を継続する。反

反応終了後、12Nの塩酸50mlに加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を2回繰り返し目的物6.38gを得た。融点218～219°C、元素分析値C 68.40%，H 5.88%，N 11.30%であり、計算値C 69.63%，H 5.84%，N 11.56%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：2216cm⁻¹にCN基、1673cm⁻¹にCOOH基、1615, 1586, 1551cm⁻¹にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMRスペクトルには、3.08ppmにメチル基による吸収、6.80, 7.60ppmにベンゼン環に基づくAB型吸収を認めた。 λ_{max} は、440nmであった。

合成例2

3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロパン酸(2)の合成

13.77gの水酸化ナトリウムの400ml水溶液にシアノ酢酸メチル34.80gを溶解させた後、窒素雰囲気下にp-ジメチルアミノベンズアルデヒド34.01gを加え、エタノール200mlを加えて均一溶

液とする。還流下51時間攪拌を続けた後、12規定塩酸に反応液を加え沈殿を得る。この固体をメタノール/エタノール混合液で再結晶を2回繰り返し13.51gの針状結晶を得た。収率37%，融点226～228°C、元素分析値C 66.82%，H 5.56%，N 12.76%となり、計算値C 66.14%，H 5.60%，N 12.96%と良い一致を示した。 λ_{max} は399nmであった。

同様の方法で、別表1の各種カルボン酸を合成した。

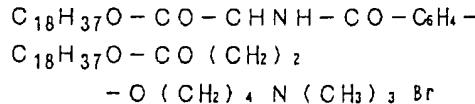
表 1

| 化合物番号 | 構 造 | 融点(°C) | λ_{max} |
|-------|---|--------|------------------------|
| 3 | $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ | 208 | 302nm |
| 4 | $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ | 229 | 320nm |
| 5 | $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ | 210 | 295nm |
| 6 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ | 212 | 320nm |
| 7 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ | 238 | 360nm |

λ_{max} の測定はメタノール中で実施

実施例 1

同仁化学製のグルタミン酸オクタデシル誘導体（下記式、以下C18GLUと略）



0.43mMのクロロホルム溶液を調製する。

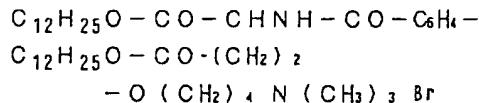
NaOH 0.48mM、並びに5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸0.043mMを含む水層を17°Cに設定し、C18GLUのクロロホルム溶液を展開する。約20分静置後、0.5 cm/分の速度で圧縮した。図1に示したように崩壊圧50mN/mと安定な凝集膜の形成が認められた。

上記のように形成された単分子膜を、圧縮圧25mN/mで垂直浸漬法で、石英板の昇降を繰り返した。基板の下降時には、単分子膜の転移は起こらず、上昇時には転移比1.0で転移することが観測された。この操作を繰り返したところ再現良く上昇時のみ単分子膜が転移することが認められた。

めた。第4図に示すごとく崩壊圧は、60mN/m以上の安定な膜が形成された。この単分子膜も実施例1と同様に、石英基板に対して下降時には累積されず、上昇時にのみ転移比1.0で累積され、Z膜であることが認められた。この累積膜のX線回折から厚み方向に規則性の存在が認められた。

実施例 3

実施例1で示されるC18GLUの代わりに、下記に示すドデシルエステル誘導体（以下C12GLUと略）



0.4mMのクロロホルム溶液を作成し、合成例2で示された3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸を用いる以外は、実施例1と同じ条件に設定し、単分子膜の形成、並びに累積膜の作成を行った。この累積膜も基板上昇時のみに累積されるZ膜の形成が観測された。

この操作を3回繰り返した累積膜の紫外可視スペクトルを第2図に示した。C18GLU単独だけでは、認められない波長430nmの吸収極大（5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸に該当）が認められ、累積回数に応じて吸光度が増大することが認められた。このことは、5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸が、C18GLUとアンモニウム塩を形成して、累積膜の構成成分であることを意味している。

この膜の膜厚方向に就いてのX線回折測定をCu K α をX線源にしてθ/2θ法で測定を行ったところ、第3図に示すような2θ = 1.52°を主ピークとする明瞭な回折パターンを示し、この累積膜が厚み方向に面間隔が約58Åの規則的な構造を示していることが示唆された。

実施例 2

表1の化合物3を用いる以外は、実施例1と全く同様にして、単分子膜の表面圧-面積曲線を求

実施例 4～8

実施例1と同様に累積膜を作成した。表2に結果を示す。

表 2

| 実施例 | アミン | カルボン酸 | 崩壊圧 (mN/m) | 累積膜形態 (転移比) |
|-----|--------|-------|------------|-------------|
| 4 | C18GLU | 合成例4 | 30 | Z(1.01) |
| 5 | " | " 7 | 40 | Z(0.85) |
| 6 | " | " 5 | 45 | Z(0.80) |
| 7 | C12GLU | " 1 | 42 | Z(0.75) |
| 8 | " | " 6 | 41 | Z(0.70) |

4. 図面の簡単な説明

第1図は、5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸を含むC18GLUの表面圧-面積曲線を示し、第2図は該累積膜の紫外可視吸収スペクトルを示し、第3図は該累積膜のX線回折の小角側のパターンを示す。第4図は、3-(4-ジメチルアミノフェニル)

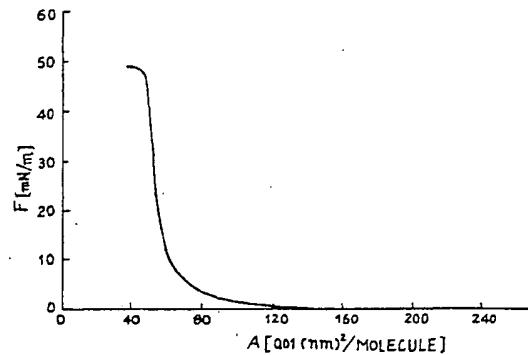
—2-シアノプロペノン酸を組むC18G LUの表面圧-面積曲線を示す。

特許出願人 帝人株式会社

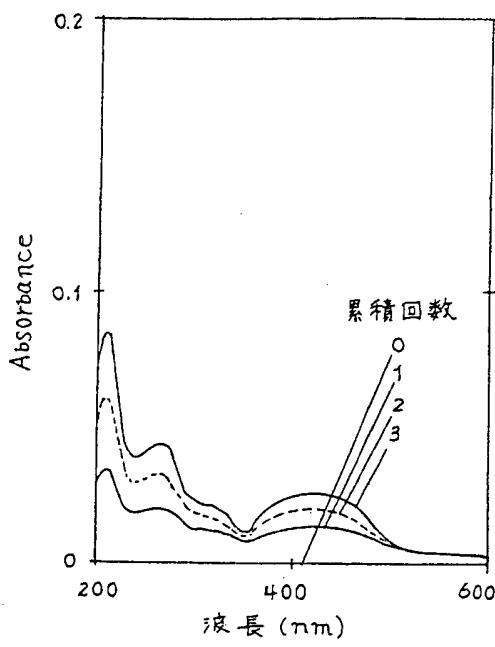
代理人 弁理士 前田純博



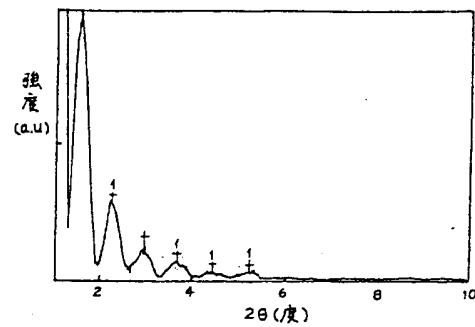
第1図



第2図



第3図



第4図

